

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平11-300303

(43)【公開日】

平成11年(1999)11月2日

Public Availability

(43)【公開日】

平成11年(1999)11月2日

Technical

(54)【発明の名称】

複合材の清浄化方法及びセルフクリーニング性
複合材機構

(51)【国際特許分類第6版】

B08B 7/00

A47K 3/00

4/00

5/00

10/00

11/00

13/00

B01J 35/02

C08L 83/06

C09K 3/18 104

【FI】

B08B 7/00

A47K 3/00 Z

4/00

5/00

10/00

11/00

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 300303

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) November 2 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1999 (1999) November 2 days

(54) [Title of Invention]

CLEANING METHOD AND SELF-CLEANING
PROPERTY COMPOSITE MATERIAL MECHANISM
OF COMPOSITE MATERIAL

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

B08B 7/00

A47K 3/00

4/00

5/00

10/00

11/00

13/00

B01J 35/02

C08L 83/06

C09K 3/18 104

[FI]

B08B 7/00

A47K 3/00 Z

4/00

5/00

10/00

11/00

13/00

B01J 35/02 J

C08L 83/06

C09K 3/18 104

【請求項の数】

9

【出願形態】

OL

【全頁数】

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平10-280059

(22)【出願日】

平成10年(1998)10月1日

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

特願平10-57553

(32)【優先日】

平10(1998)2月23日

(33)【優先権主張国】

日本(JP)

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000010087

【氏名又は名称】

東陶機器株式会社

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

13/00

B01J 35/02 J

C08L 83/06

C09K 3/18 104

[Number of Claims]

9

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

6

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10 - 280059

(22) [Application Date]

1998 (1998) October 1 day

(31) [Priority Application Number]

Japan Patent Application Hei 10 - 57553

(32) [Priority Date]

1998 (1998) February 23 days

(33) [Priority Country]

Japan (JP)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000010087

[Name]

TOTO LTD. (DB 69-057-3886)

[Address]

Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku Nakajima
2-1-1

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

槻田 祐二

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

鳩野 広典

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

平河 智博

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】

森原 かおり

【住所又は居所】

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
東陶機器株式会社内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

励起光照度が低い場合でも光触媒被覆した複
合材表面を清浄な状態に維持する方法の提
供。

【解決手段】

光触媒被覆した基材を準備する工程と、前記光
触媒を光励起することにより基材表面を親水性
にする工程と、前記層表面を洗浄する軟水を準
備する工程と、軟水で基材表面を洗浄する工程
を含む。

(72) [Inventor]

[Name]

Tsukita Yuji

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72) [Inventor]

[Name]

Hatono Hironori

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72) [Inventor]

[Name]

Hirakawa Tomohiro

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(72) [Inventor]

[Name]

Moriyama Kaori

[Address]

Inside of Fukuoka Prefecture Kitakyushu City Kokurakita-ku
Nakajima 2-1-1 Toto Ltd. (DB 69-057-3886)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Even with when excitation light illumination is low
photocatalyst offer of method which maintains composite
material surface which was covered in clean state.

[Means to Solve the Problems]

step which washes substrate surface with step。 soft water
which prepares the soft water which washes step。
aforementioned layer surface which designates the substrate
surface as hydrophilicity photocatalyst by photoexcitation
doing step。 aforementioned photocatalyst which prepares
substrate which was covered is included.

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合材表面を清浄化する方法であって、光触媒粒子を含有する層が形成された複合材を準備する工程と、前記光触媒を光励起することにより前記層表面を親水性にする工程と、前記層表面を洗浄する軟水を準備する工程と、前記層表面を軟水で洗浄する工程からなる基材の清浄化方法。

【請求項 2】

前記表面層にはブルッカイト型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子が含有されていることを特徴とする請求項 1 記載の清浄化方法。

【請求項 3】

前記表面層にはさらにシリカ及び/又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンが含有されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の清浄化方法。

【請求項 4】

前記層表面を洗浄する軟水の硬度は 40mg 以下であることを特徴とする請求項 1~3 に記載の清浄化方法。

【請求項 5】

光触媒粒子を含有する層が形成された複合材と、前記複合材表面を洗浄する軟水を生成する装置及び前記基材表面を軟水で洗浄する装置を具備することを特徴とするセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項 6】

前記表面層にはブルッカイト型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子が含有されていることを特徴とする請求項 5 に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項 7】

前記表面層にはさらにシリカ及び/又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンが含有されていることを特徴とする請求項 5 及び 6 に記載のセルフク

[Claim(s)]

[Claim 1]

With method which composite material surface cleaning is done, cleaning method of the substrate which consists of step which washes step. aforementioned layer surface which prepares soft water which washes step. aforementioned layer surface which designates aforementioned layer surface as the hydrophilicity by photoexcitation doing step. aforementioned photocatalyst which prepares composite material where layer which contains photocatalyst particle was formed with the soft water.

[Claim 2]

cleaning method of stating in Claim 1 where brookite type titanium dioxide particle and anatase titanium dioxide particle are contained in aforementioned surface layer and make feature.

[Claim 3]

cleaning method of stating in Claim 1 or 2 where furthermore silicone where at least portion of organic group which is connected to silica and/or silicon atom is substituted to hydroxy group is contained in aforementioned surface layer and makes feature.

[Claim 4]

hardness of soft water which washes aforementioned layer surface is 40 mg or less and cleaning method of stating in Claim 1~3 which is made feature.

[Claim 5]

It possesses equipment which washes equipment and aforementioned substrate surface which form soft water which washes composite material and the aforementioned composite material surface where layer containing photocatalyst particle was formed with soft water self-cleaning property composite material mechanism. which is made feature

[Claim 6]

self-cleaning property composite material mechanism. which is stated in Claim 5 where brookite type titanium dioxide particle and anatase titanium dioxide particle are contained in aforementioned surface layer and make feature

[Claim 7]

self-cleaning property composite material mechanism. which is stated in Claim 5 and 6 furthermore silicone where at least portion of organic group which is connected to silica and/or silicon atom is substituted to hydroxy group is

ーニング性複合材機構。

【請求項 8】

前記層表面を洗浄する軟水の硬度は 40mg 以下であることを特徴とする請求項 5~7 に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項 9】

前記複合材は浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレ-チング、浴室用天井、シャワ-フック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の棧、浴室扉の棧、すのこ、マット、石鹸置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランスファー-ボ-ド、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワ-チェア、洗面器置き台等の浴室用部材、ごとく、台所用キッチンバック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフ-ド、換気扇、コンロ着火部、コンロのつまみ等の台所用部材、小便器、大便器、便器用トラップ、便器用配管、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ポ-ルタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレプ-ス用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面ボウル、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹸供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、回転タオル等の洗面用部材、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサ-のカバ-、シャワ-ホ-ス、シャワ-ヘッド、シャワ-吐水部、シ-ラント、目地のいずれかであることを特徴とする請求項 5~8 に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、部材や物品表面に光触媒性親水被膜を有する基材の清浄化方法、及び部材や物

contained in aforementioned surface layer and makes feature

[Claim 8]

hardness of soft water which washes aforementioned layer surface is 40 mg or less and self-cleaning property composite material mechanism. which is stated in Claim 5~7 which is made feature

[Claim 9]

As for aforementioned composite material as though member, for towel hanger, shower stool, washstand placement table or other bathroom of handrail, bath cover, bathroom of storage shelf, bathroom of cleat, drainboard, mat, soap holder, hand basin, bathroom mirror, bath chair, transfer board, water heater, bathroom of cleat, bathroom door of floorboard, bathroom lighting fixture, wastewater watch glass, wastewater pit, bathroom door, bathroom door frame, bathroom window of window frame, bathroom window for window, bathroom of ceiling, shower hook, bath hand grip, bath apron part, bath drain plug, bathroom of grating, bathroom of flooring, bathroom of wall material, bathroom of bath, bathroom, It is a any of cover, shower hose, shower head, shower head, sealant, joint of member, laundry tank, laundering machine cover, washing machine pan, dewatering tank, air conditioner filter, touch panel, water faucet metal fixture, human body sensor for lighting fixture, bathroom counter, soap dispenser, washstand, oral cavity cleaner, finger dryer, rotary towel or other face washing of the storage shelf, drain plug, toothbrush stand, bathroom mirror of member, basin, trap, bathroom mirror, face washing of water discharge nozzle or other toilet of member, urinal, toilet, toilet trap, toilet piping, lavatory floor, lavatory wall, lavatory ceiling, ball tap, water plug, paper roll, toilet seat, toilet seat, lavatory door, lavatory stall key, lavatory towel hanger, toilet lid, lavatory handrail, lavatory counter, flush valve, tank, washing function equipped toilet seat for handle or other kitchen of kitchen counter backboard, kitchen floor, sink, kitchen counter, wastewater basket, cookware dryer, cookware cleaner, stove, range food, ventilation fan, stove ignitor, stove and self-cleaning property composite material mechanism. which is stated in Claim 5~8 which is made feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

As for this invention, cleaning method of substrate which possesses photocatalytic hydrophilic tunic in member and

品表面に光触媒性親水被膜を有する基材表面を長期にわたって人手を介せず清浄に保つことのできる複合材に関する。

【0002】

【従来の技術】

WO96/29375 号によれば、光触媒を被覆した部材や物品が、光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、それにより水で洗浄するだけで表面に付着した汚れを表面から離脱させることが可能となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、通常の水道水で洗浄した場合、水中の金属イオンに起因する汚染物が基材表面に付着し、水との接触角は上昇し、本来表面の汚れを離脱させるはずの水が逆に親水性を阻害させる要因ともなってしまうという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明では、上記課題を解決すべく、光触媒粒子を含有する層が形成された基材を準備する工程と、前記光触媒を光励起あうることにより前記層表面を親水性にする工程と、前記層表面を洗浄する軟水を準備する工程と、前記層表面を軟水で洗浄する工程からなる基材の清浄化方法、及び光触媒粒子を含有する層が形成された基材と、軟水生成装置及び軟水洗浄装置を具備することを特徴とする複合材を提供する。

光触媒粒子を含有する層表面を軟水で洗浄することにより、金属イオンによる汚染物を溶解し、また、付着を未然に防ぎ、励起光の照度を低くかつ汚れ負荷の大きな浴室用部材等に関しても親水性を良好に維持し、清浄な状態を保持することが可能となる。

【0005】

本発明の好ましい態様においては、前記表面層にはブルッカイト型酸化チタン粒子及びアナターゼ型酸化チタン粒子が含有されているようにする。

2 種類の光触媒を混合することで、透明性を維持しつつ膜を厚くすることが可能になり、微弱な

object surface. Without applying labor, and substrate surface which possesses photocatalytic hydrophilic tunicin member and object surface over long period it regards composite material which can maintain at cleaning.

【0002】

[Prior Art]

According to WO 96/29375 number, member and goods which covered photocatalyst, display hydrophilicity according to photoexcitation of photocatalyst, just wash soiling which deposits in surface are separated from the surface become possible with water with that.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, when you washed with conventional tap water, contaminant which originates in the underwater metal ion deposits in substrate surface, there was a problem that the contact angle of water rises, originally factor where water of the expectation which separates soiling of surface obstructs the hydrophilicity conversely accompanies.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

With this invention, in order that above-mentioned problem is solved, the step. aforesaid photocatalyst which prepares substrate where layer which contains photocatalyst particle was formed photoexcitation it meets, cleaning method of substrate which consists of step which washes step. aforesaid layer surface which prepares soft water which washes step. aforesaid layer surface which designates aforesaid layer surface as the hydrophilicity due to especially with soft water. And substrate and soft water producing apparatus and soft water washing equipment where layer which contains photocatalyst particle was formed are possessed offer composite material which is made feature.

It melts contaminant with metal ion by washing layer surface which contains photocatalyst particle with soft water, in addition, it prevents deposit beforehand, it maintains hydrophilicity satisfactorily in regard to member etc for bathroom, where illumination of excitation light low and dirty load is large clean state it is kept becomes possible.

【0005】

brookite type titanium dioxide particle and anatase titanium dioxide particle that try are contained in aforesaid surface layer regarding embodiment where this invention is desirable.

While by fact that photocatalyst of 2 kinds is mixed, maintaining the transparency it makes film thick, it becomes

励起光しかえられない状況においても十分な光触媒効果を発揮し、親水性、防汚性を向上させることが可能となる。

【0006】

本発明の好ましい態様においては、前記表面層にはさらにシリカ及び/又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンが含有されているようにする。

シリカ及び/又はケイ素原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコンが含有されることにより、暗所における親水維持性能が向上する。

【0007】

本発明の好ましい態様においては、前記基材表面を洗浄する軟水の硬度は 40mg 以下となるようにする。

より好ましくは 10mg 以下となるようにする。

軟水の硬度を 40mg 以下、さらには 10mg 以下とすることにより、固着すると非常にとれにくく、しかも親水性を阻害する要因にもなるカルシウムイオン、マグネシウムイオン等の金属イオンが基材表面に付着することなく清浄な状態が保てる。

また、硬度の低い軟水で洗浄すれば、水滴跡も残ることがなく、清浄な状態が保てる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の利用可能な複合材は、浴室用壁材、浴室用床材に限定されるものではなく、広く利用できる。

例えば、浴槽、浴室用グレ-チング、浴室用天井、シャワ-フック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の棧、浴室扉の棧、すのこ、マット、石鹸置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、トランスファ-ボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワ-チェア、洗面器置き台等の浴室用部材、ごとく、台所用キッチンバック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、コンロのつまみ等の台所用部材、小便器、大便器、便器用トラップ、便器用

possible, very weak excitation light does and it shows sufficient photocatalyst effect regarding condition which is not applied, hydrophilicity, antifouling property it improves becomes possible.

【0006】

Furthermore silicone where at least portion of organic group which is connected to silica and/or silicon atom is substituted to hydroxy group that is contained in aforementioned surface layer regarding embodiment where the this invention is desirable.

hydrophilic maintainability talent in dark place due to fact that silicone where at least portion of organic group which is connected to silica and/or silicon atom is substituted to hydroxy group is contained, improves.

【0007】

Try hardness of soft water which washes aforementioned substrate surface regarding embodiment where this invention is desirable, to become 40 mg or less.

Try to become more preferably 10 mg or less.

hardness of soft water 40 mg or less, furthermore when it becomes fixed by making 10 mg or less, calcium ion, magnesium ion or other metal ion which becomes also factor which depositing in substrate surface very to come off is difficult, it can maintain clean state furthermore hydrophilicity obstructs without.

In addition, if you wash with soft water where hardness is low, also water drop trace remains, is not, can maintain clean state.

【0008】

【Embodiment of the Invention】

practical composite material of this invention is not something which is limited in flooring for wall material, bathroom of bathroom, it can utilize widely.

As though member, for towel hanger, shower stool, washstand placement table or other bathroom of handrail, bath cover, bathroom of storage shelf, bathroom of the cleat, drainboard, mat, soap holder, hand basin, bathroom mirror, bath chair, transfer board, water heater, bathroom of cleat, bathroom door of floorboard, bathroom lighting fixture, wastewater watch glass, wastewater pit, bathroom door, bathroom door frame, bathroom window of window frame, bathroom window for window, bathroom of the ceiling, shower hook, bath hand grip, bath apron part, bath drain plug, bathroom of grating, bathroom of for example bath, bathroom, it can utilize ideally in cover, shower hose, shower head, shower head, sealant, joint of member, laundry tank,

配管、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブス用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、フラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面ボウル、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹸供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、回転タオル等の洗面用部材、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサのカバ、シャワ-ホ-ス、シャワ-ヘッド、シャワ-吐水部、シ-ラント、目地に好適に利用できる。

【0009】

軟水は陽イオン交換樹脂に通水することにより得ることが可能である。

陽イオン交換樹脂としてはナトリウム型陽イオン交換樹脂、水素型陽イオン交換樹脂、キレート樹脂等がある。

陽イオン交換樹脂に通水すると、樹脂に備わっている陽イオンと水道水中のカルシウム、マグネシウムなどの陽イオンとがイオン交換を行うため、軟化する。

水素型の陽イオン交換樹脂を使用した場合には、イオン交換時に水中のに水素イオンが増加するため、pH は減少する方向になり、軟水かつ弱酸性水を得ることが可能となる。

また、カルシウムイオン、マグネシウムイオンをキレートさせて得ることも可能である。

キレートさせる方法としてはポリリン酸塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、シクロペンタジニエル、クラウンエーテル、クリプタンD、オキシシ、グリシン等を加えることである。

【0010】

軟水とは一般に水の中に含まれているのカルシウムイオン、マグネシウムイオンを炭酸カルシウムに換算した値が 1 リットル中に 100mg 以下のものをいう。

日本国内の水はたいていこの範囲内に入るが、本発明において硬度は 40mg 以下、さらには 10mg 以下が好ましい。

laundrying machine cover, washing machine pan, dewatering tank, air conditioner filter, touch panel, water faucet metal fixture, human body sensor for lighting fixture, bathroom counter, soap dispenser, washstand, oral cavity cleaner, finger dryer, rotary towel or other face washing of storage shelf, drain plug, toothbrush stand, bathroom mirror of member, basin, trap, bathroom mirror, face washing of water discharge nozzle or other toilet of member, urinal, toilet, toilet trap, toilet piping, lavatory floor, lavatory wall, lavatory ceiling, ball tap, water plug, paper roll, toilet seat, toilet seat, lavatory door, lavatory stall key, lavatory towel hanger, toilet lid, lavatory handrail, lavatory counter, flush valve, tank, washing function equipped toilet seat for handle or other kitchen of kitchen counter backboard, kitchen floor, sink, kitchen counter, wastewater basket, cookware dryer, cookware cleaner, stove, range food, ventilation fan, stove ignitor, stove.

【0009】

You obtain soft water by passed water doing in cationic ion exchange resin it is possible.

There is a sodium type cationic ion exchange resin, hydrogen type cationic ion exchange resin, chelate resin etc as cationic ion exchange resin.

When passed water it does in cationic ion exchange resin, because calcium, magnesium or other cation in cation and tap water which have been provided to resin does ion exchange, itsoftens.

With when cationic ion exchange resin of hydrogen type is used, although at time of the ion exchange underwater because hydrogen ion increases, as for pH itbecomes direction which is decreased, obtains soft water and the weak acidity water it becomes possible.

In addition, chelate doing calcium ion, magnesium ion, also it is possible to bepossible.

It is to add poly phosphate, nitrilotriacetic acid salt, ethylenediamine tetraacetic acid salt and cyclopenta di Ni L., crown ether, cryptand, oxine, glycine etcas method which chelate is done.

【0010】

soft water generally in water is included value which converts calcium ion, magnesium ion to calcium carbonate means thing of 100 mg or less in 1 liter.

Water inside Japan it is dust, into this range goes, butregarding to this invention, as for hardness 40 mg or less, furthermore 10 mg or less are desirable.

カルシウムイオン、マグネシウムイオン等の金属イオンによる汚染物が付着することなく清浄な状態が保てるからである。

硬度の高い水、すなわちカルシウムイオン、マグネシウムイオンの多い水を使用すると複合材表面にこれらの金属イオンによる汚染物が付着する。

この汚染物は固着すると非常にとれにくく、しかも親水性を阻害する要因にもなるため、付着させないことが重要である。

そのためには固着する前に軟水で洗浄することが好ましい。

軟水で洗浄すれば、水滴跡も残ることがなく、清浄な状態が保てる。

さらに好ましくは通常使用時の水も軟水を使用することである。

洗剤・石鹸等の成分と結合して表面に付着し親水化を阻害させる汚染物を生成させないためである。

このように軟水を用いることにより、金属イオンによる汚染物を溶解し、付着を防ぎ、親水性を良好に回復・維持することが可能となる。

また、洗浄に用いる軟水の温度を上げることにより防汚性をさらに向上させることが可能である。

弱酸性の軟水を使用すれば、微生物や菌の成長抑制・死滅させることができるため、さらに防汚性を向上させることが可能となる。

【0011】

軟水洗浄装置は、機材に組み込む方法と独立に設ける方法とがある。

機材に組み込む方法としては、例えば、便器配管に前記軟水生成装置を接続し便器洗浄とともに光触媒で被覆した便器表面に吐水する方法がある。

洗面器配管や浴室配管に接続する方法もある。

洗面器配管に軟水生成装置を接続してやれば、洗浄時だけでなく、洗面・洗髪時にも軟水を使用することが可能となる。

浴室配管に軟水生成装置を接続してやれば、上記洗面・洗髪時に加えて洗体時・入浴時にも軟水を使用することが可能となる。

Because it can maintain clean state without contaminant depositing with calcium ion, magnesium ion or other metal ion.

When water where hardness is high namely water where the calcium ion, magnesium ion is many is used in composite material surface contaminant deposits with these metal ion.

It becomes also factor where this contaminant is difficult to come off when it becomes fixed, very, furthermore because hydrophilicity obstructs, it does not deposit it is important.

For that before becoming fixed, washes with soft water is desirable.

If you wash with soft water, also water drop trace remains, is not, can maintain clean state.

Furthermore it is water at time of preferably usual use to use the soft water.

Connecting with detergent * soap or other component, is because contaminant which deposits in the surface and obstructs hydrophilicization is not formed.

This way it melts contaminant with metal ion by using soft water, prevents deposit, becomes satisfactorily it recovers & maintains the hydrophilicity possible.

In addition, antifouling property furthermore it improves it is possible by increasing temperature of soft water which is used for washing.

If you use soft water of weak acidity, growth control *extermination of the microorganism and microbe because it is possible, furthermore antifouling property it improves it becomes possible.

[0011]

soft water washing equipment is a method which is provided in method and the independence which are installed in fixture.

You connect aforementioned soft water producing apparatus to for example toilet pipe as method which is installed in fixture, with toilet washing there is a method which water discharge is done in toilet surface which was covered with photocatalyst.

There is also a method which is connected to washstand pipe and bathroom pipe.

If connecting soft water producing apparatus to washstand pipe, not only when washing, soft water is used becomes possible even at time of face washing *hair washing.

If connecting soft water producing apparatus to bathroom pipe, at time of washing body * soft water is used becomes possible even when bathing in addition to at time of aforementioned face washing *hair washing.

洗剤・石鹼等の成分と結合して複合材表面の親水化を阻害させる汚染物を生成させないだけでなく、石鹼やシャンプー等の泡立ちも良くなる、洗髪後は髪の毛のぼわつき・パサつきも防ぐことができる等の美容効果もえられる。

独立に設ける方法としては、例えば、浴室の棚等に軟水生成装置を組み込んだ噴霧器を設け、光触媒で被覆した浴室部材にかけられるようにする。

【0012】

光触媒粒子としては、アナタ-ゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウムの群から選ばれる1種又は2種以上等が使用できる。

【0013】

シリコンとしては、加水分解性シラン、アルキルシリケート、それらの(部分)加水分解物、加水分解・縮合物などが使用できる。

ここで加水分解性シランとしては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、イソプロピルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジメチルジ

above-mentioned face washing *hair washing.

Connecting with detergent * soap or other component, it forms contaminant which obstructs the hydrophilicization of composite material surface and harbor not to be, also soap and shampoo or other bubbling become good, after hair washing or other beauty effect which prevents also starchiness * unkemptness of hair and is possible it can burn.

It provides atomizer which installs soft water producing apparatus in shelf etc of the for example bathroom, as method which is provided in independence, try to apply on bathroom member which was covered with photocatalyst.

【0012】

As photocatalyst particle, you can use one, two or more kinds etc which is chosen from group of anatase titanium dioxide, brookite type titanium dioxide, rutile form titanium dioxide, tin oxide, zinc oxide, dibismuth trioxide, tungsten trioxide, iron (II) oxide, strontium titanate.

【0013】

As silicone, you can use those (portion) hydrolysate, hydrolysis * condensate etc of hydrolyzable silane, alkyl silicate, .

Here as hydrolyzable silane, methyl trimethoxysilane, ethyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, ethyl triethoxysilane, methyl tripropoxy silane, ethyl tripropoxy silane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, isopropyl trimethoxysilane, isopropyl triethoxysilane, isopropyl tripropoxy silane, methyl tributyl silane, ethyl tributyl silane, n-propyl butoxy silane, isopropyl butoxy silane, phenyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl tripropoxy silane and phenyl tributyl silane, the;ga-glycidoxypentyl trimethoxysilane, the;ga-glycidoxypentyl triethoxysilane, the;ga-glycidoxypentyl tripropoxy silane, the;ga-methacryloxy pentyl trimethoxysilane, the;ga-methacryloxy pentyl triethoxysilane, the;ga-methacryloxy pentyl tripropoxy silane, The;be-(3 and 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, ;be-(3 and 4-epoxycyclohexyl) ethyl triethoxysilane, ;ga-aminopentyl trimethoxysilane, the;ga-aminopentyl triethoxysilane, the;ga-mercapto pentyl trimethoxysilane, the;ga-mercapto pentyl triethoxysilane, trifluoropentyl trimethoxysilane, trifluoropentyl triethoxysilane, phenylmethyl diethoxy you can use silane, dimethyl dimethoxy silane, the dimethyl diethoxy silane, diethyl diethoxy silane, phenylmethyl dimethoxy silane, biphenyl dimethoxy silane, diphenyl diethoxy silane or other hydrolyzable organosilane, tetraethoxysilane, tetraisopropoxysilane, tetra n-propoxy silane and tetrabutoxy silane, tetramethoxy silane,

メトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等の加水分解性オルガノシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどが使用できる。

アルキルシリケートとしては、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、ブチルシリケートなどが使用できる。

【0014】

本発明の光触媒含有表面層中には他の無機酸化物も添加できる。

無機酸化物としてはセリア、ジルコニア、アルミナ、無定型酸化チタン、酸化錫、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化マンガン、クロミア、酸化バナジウム、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、ハフニア、酸化ストロンチウム、酸化銀の群から選ばれる 1 種又は 2 種以上等が挙げられる。

これら無機酸化物は充填剤として被膜の強度を向上させる。

さらに、このうちジルコニアを添加すると耐アルカリ性、耐水性が向上する。

またアルミナ、セリア、イットリアを添加すると暗所親水維持性が向上する。

また酸化ルテニウム、酸化銅を添加すると酸化還元力が向上する。

また、酸化銀、酸化銅を添加すると抗菌性が向上する。

【0015】

本発明の光触媒含有表面層中には、銀、銅、パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、亜鉛、コバルト、鉄、ニッケル、ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上が添加してもよい。

銀、銅、亜鉛又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、抗菌性を付与することができる。

パラジウム、白金、ロジウム、プラチウム、ルテニウム、金、コバルト、鉄、ニッケル又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、光半導体の光励起による酸化還

dimethoxy diethoxy silane or other tetraalkoxysilane etc.

As alkyl silicate, you can use methyl silicate, ethyl silicate, propyl silicate, butyl silicate etc.

[0014]

It can add also other inorganic oxide in photocatalyst content surface layer of the this invention.

You can list one, two or more kinds etc which is chosen from group of ceria, zirconia, alumina, amorphous titanium dioxide, tin oxide, magnesia, calcia, yttria, manganese oxide, chromia, vanadium oxide, copper oxide, cobalt oxide, nickel oxide, ruthenium oxide, hafnia, strontium oxide, silver oxide as inorganic oxide.

These inorganic oxide intensity of coating improve as filler.

Furthermore, when zirconia among these is added, alkali resistance, water resistance improves.

In addition when alumina, ceria, yttria is added, dark place hydrophilic maintainability improves.

In addition when ruthenium oxide, copper oxide is added, oxidation and reduction power improves.

In addition, when silver oxide, copper oxide is added, antimicrobial improves.

[0015]

silver, copper, palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, zinc, cobalt, iron, nickel, sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or one kind or more which is chosen from group of compound of those metal may add in photocatalyst content surface layer of this invention.

silver, copper, zinc or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, antimicrobial can be granted.

palladium, platinum, rhodium, プラジウム, ruthenium, gold, cobalt, iron, nickel or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, oxidation and reduction catalyst

元触媒性能を向上させることができる。

ナトリウム、リチウム、ストロンチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム又はそれら金属の化合物の群から選ばれる 1 種以上を添加することで、光半導体の光励起に応じた親水化性能を向上させることができる。

【0016】

本発明の光触媒含有表面層中には、層状酸化物、アパタイト、ゼオライト、活性炭、金属酸化物ゲル、金属水酸化物ゲル、ヒドロキシアパタイト、リン酸金属塩の群から選ばれる 1 種以上を添加してもよい。

そうすることで、メチルメルカプタン、アンモニア、アルデヒド類等の悪臭やエチレン等の青果の鮮度喪失物質や NO_x、SO_x 等の有害気体等の分解反応において、本発明の部材表面への吸着性が増加し、光触媒の酸化還元触媒機能による上記物質の分解が一層促進される。

【0017】

光触媒の光励起は、光触媒結晶の伝導電子帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー(すなわち短い波長)を有する光を光触媒に照射して行う。

より具体的には、光触媒がアナタ-ゼ型酸化チタンの場合には波長 387nm 以下、ルチル酸化チタンの場合には波長 413nm 以下、酸化錫の場合には波長 344nm 以下、酸化亜鉛の場合には波長 387nm 以下の光を含有する光線を照射する。

上記光触媒の場合は、紫外線光源により光励起されるので、光源としては、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプのような室内照明、太陽光や、それらの光源を低損失のファイバで誘導した光源等を利用できる。

複合材表面の親水性維持に必要な、光半導体を光励起するために必要な光の照度は、0.0001mW/cm² 以上、好ましくは 0.001mW/cm² 以上、より好ましくは 0.01mW/cm² 以上である。

【0018】

(実施例 1:軟水洗浄による防汚性の向上)市販の光触媒フィルム(日本曹達製、ピストレータ F)を 150mm×200mm の塩ビ鋼板に粘着材を用い

performance it can improve with photoexcitation of photosemiconductor.

sodium, lithium, strontium, potassium, calcium, magnesium or by fact that one kind or more which is chosen from group of compound of those metal is added, hydrophilicization performance which responds to the photoexcitation of photosemiconductor it can improve.

【0016】

It is possible to add one kind or more which is chosen from group of the layer oxide, apatite, zeolite, activated carbon, metal oxide gel, metal hydroxide gel, hydroxyapatite, metal phosphate in photocatalyst content surface layer of this invention.

So, by fact that it does, adsorptivity to member surface of this invention increases in freshness loss substance and NO_x, SO_x or other toxic gas or other hydrolysis reaction of methyl mercaptan, ammonia, aldehydes or other bad odor and the ethylene or other blue fruit, disassembly of above-mentioned substance is more promoted with oxidation and reduction catalytic function of photocatalyst.

【0017】

Irradiating light which possesses large energy (Namely short wavelength) in comparison with conducted electron band of photocatalyst crystal and energy gap between valence electron band to photocatalyst, it does photoexcitation of photocatalyst.

More concretely, when photocatalyst is anatase titanium dioxide, when it is a wavelength 387 nm or less, rutile titanium dioxide, when it is a wavelength 413 nm or less, tin oxide, when it is a wavelength 344 nm or less, zinc oxide, light beam which contains light of wavelength 387 nm or less is irradiated.

In case of above-mentioned photocatalyst, because photoexcitation it is done by ultraviolet light source, interior illumination, sunlight like fluorescent lamp, tungsten lamp, metal halide lamp, mercury lamp as light source, and light source etc which induced those light source with fiber of low loss can be utilized.

It is necessary for hydrophilicity maintenance of composite material surface, illumination of light which is necessary in order photoexcitation to do photosemiconductor, above preferably 0.001 mW/cm² and above more preferably 0.01 mW/cm² is 0.0001 mW/cm² or more.

【0018】

(With Working Example 1: soft water washing improvement of antifouling property) commercial photocatalyst film (Nippon Soda Co. Ltd. (DB 69-053-6701) make, Bistrator F)

て貼着させて得た試料を浴室の壁に設置して防汚評価を行った。

試料設置位置は、汚れやすく、汚れの負荷の大きい洗い場の壁の下部を選んだ。

入浴人数は 1 日 4 人とし、毎日入浴後に水道水、酸性水各々を使用して洗浄操作を実施した。

夜間には白色蛍光灯にて照度 $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の 2 条件の紫外線を 5 時間照射した。

軟水はイオン交換樹脂を用いて供給できるようにした。

付着する汚れは石鹸かす、皮脂汚れなどで、この汚れを評価する指標として見た目の感じに近い光沢保持率を用いた。

光沢率の測定には、日本電色工業製光沢計を用いた。

比較のため、PET 鋼板についても同様に浴室の壁に設置して防汚評価を行い、各種洗浄操作を実施した。

その結果を下表に示す。

【0019】

【表 1】

	紫外線照射条件	洗浄条件		
		水道水 硬度 53mg/l	軟水 硬度 11mg/l	軟水 硬度 36mg/l
PET 鋼板	—	< 1 日	1 日	1 日
光触媒 PET 鋼板 (膜厚 0.1 μm)	$10 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \times 5 \text{hrs}$	7 日	14 日以上	14 日以上
	$1 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \times 5 \text{hrs}$	5 日	13 日	11 日

【0020】

表 1 の結果から、PET 鋼板で見ると、洗浄する水の硬度による光沢保持率による差はない。

しかし、光触媒と軟水とを組み合わせることにより、水道水洗浄に比べて、2 倍以上防汚性が向上することが確認できた。

【0021】

(実施例 2: 軟水の温度による防汚性の向上) 先ず、ロールコーティング法により、あらかじめ表面にポリエステル系プライマーが固定されたポ

in vinyl chloride steel sheet of 150 mm X 200 mm adhering doing making use of adhesive material, installing sample which it acquires in wall of bathroom, you appraised antifouling.

sample setting position is easy to become dirty, bottom of wall of washplace where load of soiling is large was chosen.

Bath time number of people made 1 day 4 persons, everyday used tap water, acidic water each afterbathing and executed washing operation.

ultraviolet light of 2 conditions of illumination $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 5 hours was irradiated to night time with white fluorescent lamp.

It tried soft water to be able to supply making use of ion-exchange resin.

Soiling which deposits with soap refuse and sebum contamination etc, used gloss retention which is close to feeling eye which you saw as the index which appraises this soiling.

Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make gloss meter was used to measurement of gloss ratio.

For comparing, installing in same way in wall of bathroom concerning PET steel sheet, you appraised antifouling, executed various washing operation.

Result is shown in subsurface.

【0019】

【Table 1】

【0020】

When you see from result of Table 1, with PET steel sheet, with the hardness of water which is washed there is not a difference with the gloss retention.

But, combining photocatalyst and soft water it improves you could verify 2 times or more antifouling property due to especially, in comparison with tap water washing.

【0021】

(With temperature of Working Example 2: soft water improvement of antifouling property) First, by roll coating method, on polyethylene terephthalate film (Toyobo Co. Ltd.

リエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡製、A4100)上に、シリコン系ハードコート剤(信越化学製、KP-858)を被覆し、下地層を形成した。

さらにその上に第1のアルキルシリケート入り光触媒コーティング液(石原産業製、STK01、チタニア/シリケート比 8/2、固形分濃度 10%)と、第2のアルキルシリケート入り光触媒コーティング液(石原産業製、STK03、チタニア/シリケート比 5/5、固形分濃度 10%)と、エタノールとを重量比で 1:1:8 で混合した液を被覆し、光触媒フィルムを作成した。

ロールコートの処理温度は 120 deg C、ロール速度は 1~100m/分、ロールコート後は室温~120 deg C で養生を行った。

上記光触媒フィルムを 100mm×300mm の塩ビ鋼板に粘着材を用いて貼着して得た試料を浴室に設置して防汚評価を行った。

汚れ負荷量を大きくして試料間の差異をより早く明らかにするため、80cm 四方のシャワールーム内でシャワーを用いて体を洗うモニター試験を実施した。

入浴は 1 日 4 人とし、夜間には白色蛍光灯にて照度 $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を 1 日 5 時間照射した。

尚、試料は汚れやすく、また汚れの負荷の高い、シャワールーム内の下端に固定した。

比較のため、PET 鋼板についても同様に防汚評価を実施した。

評価の結果は、実施例 1 と同様に光沢保持率 80%維持する日数で表わした。

その結果を下表に示す。

【0022】

【表 2】

	洗浄条件	
	水道水 (硬度 64.8 mg/l)	軟水 (硬度 2.8 mg/l)
25℃	<1 日	4 日
40℃	1 日	8 日以上

(DB 69-053-8160) make, A4100) where beforehand polyester primer is locked to surface, silicone type hard coating agent (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) make, KP-858) was covered, substrate layer was formed.

Furthermore on that first alkyl silicate entering photocatalyst coating liquid (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make, ST K01, titania/silicate ratio 8/2, solid component concentration 10%) with, second alkyl silicate entering photocatalyst coating liquid (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make, ST K03, titania/silicate Comparative Example 5/5, solid component concentration 10%) with, ethanol 1: 1: liquid which is mixed with 8 was covered with weight ratio, photocatalyst film was drawn up.

As for treatment temperature of roll coating as for 120 deg C, roll velocity after 1 - 100 m/min, roll coating you recuperated with room temperature~120 deg C.

Above-mentioned photocatalyst film in vinyl chloride steel sheet of 100 mm X 300 mm adhering doing making use of adhesive material, installing sample which it acquires in the bathroom, you appraised antifouling.

Enlarging dirty load, in order to make difference between the sample quicker to clear, it executed monitor test which washes the body making use of shower inside shower booth of 80 cm square.

Bath time made 1 day 4 persons, 1 day 5 hours irradiated ultraviolet light of illumination $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ to night time with white fluorescent lamp.

Furthermore sample it is easy to become dirty, in addition the load of soiling is high, it locked in bottom end inside shower booth.

For comparing, antifouling appraisal was executed in same way concerning PET steel sheet.

In same way as Working Example 1 gloss retention 80% you displayed result of appraisal, with days which is maintained.

Result is shown in subsurface.

【0022】

【Table 2】

【0023】

表2の結果から、水道水では洗浄水の温度を高くしても、光沢率による差はほとんどない。

一方、軟水では洗浄水の温度を高くすることによって、防汚性がさらに向上することが確認できた。

【0024】

(実施例3:各種硬度の水による親水維持性の確認)まず、エチルシリケート(コルコート社製、ES40);6g、メタノール;44.7g、2%硝酸水溶液;9.3gを混合し、30 deg Cの温度で3日間攪拌してエチルシリケートの加水分解液を調整した。

次にこの加水分解液;25g にジアセトンアルコールと n-プロパノールを等量混合した溶剤;35g、チタニアゾル(昭和電工製、固形分濃度10%);40gを加えて30 deg Cで2時間攪拌し、光触媒溶液を調整した。

上記光触媒溶液をフローコーティング法により、200mm×300mm の鏡にコーティングし、その後150 deg Cで30分間乾燥させて試料を得た。

この試料を実施例2と同様のシャワーブースの壁下部に設置し、防汚評価を実施した。

入浴は1日4人とし、入浴終了後各種硬度の水で洗浄を行った。

夜間には、白色蛍光灯で $1 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を1日5時間照射した。

比較のため、光触媒をコーティングしていない鏡についても同様に評価した。

評価の結果は、水との接触角 30° を維持する日数で示した。

その結果を下表に示す。

【0025】

【表3】

硬度 (mg/L)	0	2.8	36	65	105
処理なし	2日	2日	1日	<1日	<1日
光触媒鏡	10日以上	10日	5日	2日	2日

【0026】

【0023】

From result of Table 2, with tap water making temperature of wash water high, for most part there is not a difference at gloss ratio.

On one hand, with soft water temperature of wash water is made high, furthermore it improves you could verify antifouling property by .

【0024】

(With water of Working Example 3: various hardness verification of hydrophilic maintainability) First, ethyl silicate (Colcoat supplied, ES40); it mixed 6 g, methanol;44.7g, 2% nitric acid aqueous solution;9.3g, 3 -day period agitated with the temperature of 30 deg C and adjusted hydrolysis liquid of ethyl silicate.

2 hours it agitated with 30 deg C next this hydrolysis liquid; solvent;35g, titania sol which diacetone alcohol and n-propanol equivalent is mixed (Showa Denko K.K. (DB 69-110-9268) make, solid component concentration 10%); including 40 g in 25 g, adjusted photocatalyst solution.

coating it did above-mentioned photocatalyst solution in mirror of 200 mm X 300 mm with flow coating method , after that 30 min dried with 150 deg C and acquired sample.

This sample was installed in wall bottom of shower booth which is similar to Working Example 2, antifouling appraisal was executed.

Bath time made 1 day 4 persons, after bath time ending washed with water of various hardness.

ultraviolet light of $1 \mu \text{W}/\text{cm}^2$ 1 day 5 hours was irradiated to night time , with the white fluorescent lamp.

For comparing, you appraised in same way concerning mirror which photocatalyst coating has not been done.

It showed result of appraisal, with days which maintains the contact angle 30 deg of water.

Result is shown in subsurface.

【0025】

【Table 3】

【0026】

表 3 の結果から、光触媒処理していない鏡は、洗浄水の硬度による差はあまりない。

一方、光触媒処理した鏡は、洗浄する水の硬度が小さいほど、防汚性が向上することが確認できた。

[0027]

(実施例 4:低照度下における防汚性評価)実施例 3 と同様のエチルシリケート加水分解液にブルッカイト型酸化チタンゾル(昭和電工製の酸化チタン:固形分濃度 10%、平均粒径 15nm、板状)、アナターゼ型酸化チタンゾル(石原産業製の酸化チタン:固形分濃度 10%、平均粒径 5nm、球状)及びイソプロピルアルコールを混入し、30 度の温度で 2 時間攪拌し、固形分 3%に調整した。

さらに n-プロパノールで固形分 0.5%に希釈したコーティング組成物を得た。

このコーティング組成物をフローコーティング法にて 200mm×300mm の鏡面に塗布し室温にて乾燥させた後、150° で 30 分熱処理硬化させて、試料を得た。

上記により得られた試料を浴室内の壁下方に設置し、防汚評価を行った。

入浴は 1 日 4 人とし、毎日入浴後には軟水(硬度 36mg/l)により洗浄を行った。

夜間には白色蛍光灯で $0.001 \mu W/cm^2$ の紫外線を 1 日 5 時間照射した。

比較のため、実施例 3 で得た試料も同様に評価を行った。

実施例 3 の試料は、5 日で親水性を失った。

一方、2 種類の光触媒を使用して作成した試料は、2 週間以上親水性を維持し、清浄な状態を維持した。

[0028]

[発明の効果]

軟水で複合材表面を洗浄する工程を繰り返し行うことにより、励起光の照度が低くかつ汚れ負荷の大きな浴室用部材等に関しても親水性を良好に維持し、清浄な状態を保持することが可能となる。

From result of Table 3, photocatalyst as for mirror which is nontreated, as for difference it is not left over with hardness of the wash water.

On one hand, photocatalyst as for mirror which was treated, when the hardness of water which is washed is small, it improves you could verify antifouling property .

[0027]

brookite type titanium dioxide sol (Showa Denko K.K. (DB 69-110-9268) make titanium dioxide: solid component concentration 10%、average particle diameter 15 nm、platelet), it mixed anatase titanium dioxide sol (Ishihara Sangyo K.K. (DB 69-428-8788) make titanium dioxide: solid component concentration 10%、average particle diameter 5 nm、spherical shape) and isopropyl alcohol in ethyl silicate hydrolysis liquid which is similar to (antifouling property appraisal in under Working Example 4: low illumination) Working Example 3, 2 hours agitated with temperature of 30 degrees, adjusted solid component 3%.

Furthermore coating composition which with n- propanol is diluted in solid component 0.5% was acquired.

With flow coating method coating fabric it did this coating composition in mirror surface of 200 mm X 300 mm and with room temperature after drying, 30 min thermal processing did with 150 deg and hardened, acquired sample.

It installed sample which is acquired with description above in the wall lower inside bathroom, appraised antifouling.

Bath time made 1 day 4 persons, everyday with soft water (hardness 36 mg/l) washed after bathing.

ultraviolet light of $0.001 \mu W/cm^2$ 1 day 5 hours was irradiated to night time with white fluorescent lamp.

For comparing, also sample which is acquired with Working Example 3 appraised in same way.

sample of Working Example 3 lost hydrophilicity in 5 days.

On one hand, using photocatalyst of 2 kinds, sample which it drew up maintained hydrophilicity of 2 weeks, or more maintained clean state.

[0028]

[Effects of the Invention]

hydrophilicity is maintained satisfactorily in regard to member etc for bathroom where illumination of excitation light low and dirty load is large by repeatedly doing step which washes composite material surface with the soft water, it becomes possible to keep clean state.